

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-333586

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 05-118572

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1993

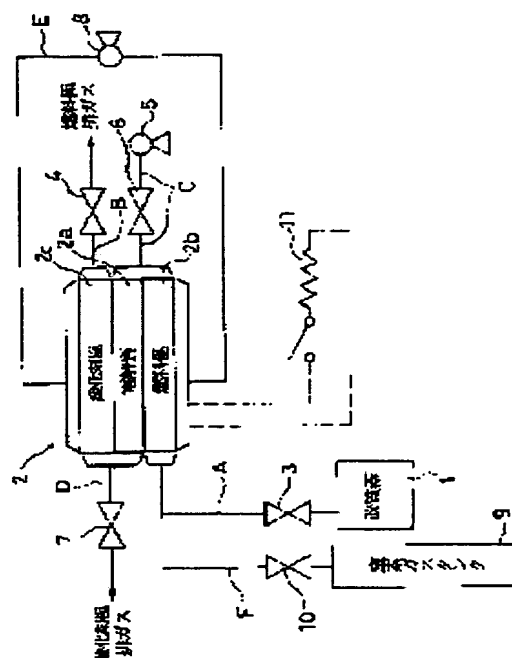
(72)Inventor : TAJIMA OSAMU
HAMADA AKIRA
TATEYAMA EIJI
NAKATO KUNIHIRO
HIROMI KENICHI

(54) METHOD FOR STOPPING FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the reduction in catalytic performance without causing the performance deterioration of a part of cells by stopping air supply in the state where hydrogen is supplied to connect a cell with an internal load, interrupting the internal load at a point of time when the voltage is lowered to a prescribed voltage, and stopping hydrogen supply.

CONSTITUTION: When operation is stopped, the interruption with an external load is conducted, a reaction air supplying valve 6 is closed to stop the supply of a reaction air. Immediately just after it, the switch of an internal load 11 is ON. Thus, the oxygen in the air left in an oxidizing agent electrode 2c is consumed, and the voltage is lowered. The load 11 is released every about 1 minute, and the open circuit voltage is measured. When the voltage is raised to 0.8V/cel or more, the load 11 is again fed, and when the voltage per average cell is lowered to 0.8V/cel, the switch of the load 11 is OFF, and an oxidizing agent electrode exhaust gas valve 7 is closed to seal the oxidizing agent electrode 2c. A reformer 1 is successively stopped, a hydrogen supplying valve 3 is closed, and a nitrogen supplying valve 10 is opened to stop the cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

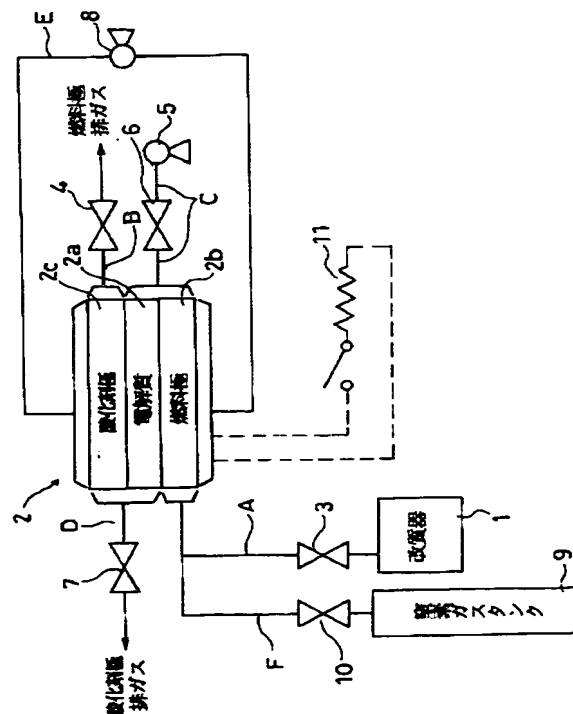
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

Y



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 供給される燃料ガス中の水素と空気中の酸素との化学反応により発電を行い、発電された電力を外部負荷により消費する燃料電池の停止方法において、外部負荷との遮断を行い、燃料極側に燃料ガスを供給した状態で、密閉しない酸化剤極側の空気の供給を停止し、内部負荷をかける第一のステップと、電池電圧が所定の電圧に低下した時点で、水素の供給を停止し、内部負荷と遮断し、酸化剤極を密閉する第二のステップと、を行うことを特徴とする燃料電池の停止方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、供給される水素と酸素との化学反応により発電を行う燃料電池に関し、詳しくはその停止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は新しい発電装置の一種である。その仕組みは、天然ガス等の燃料を改質して得られる水素と、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて直接発電するようになっており、いわば化学発電とも呼べるものである。この燃料電池発電は、燃料のもつ化学エネルギーを有効に利用でき、環境にやさしい特性を持っているので、21世紀を担う都市型のエネルギー供給システムとして期待され、実用化に向けて技術開発が本格化している。

【0003】 ところで、上記したような燃料電池の運転を停止させる際に、外部負荷との遮断の後、水素と、空気の供給を止めた直後の電池の状態は、電池温度が約180～210℃、電圧が約1.0V/cellとなる。このような高温状態で、0.8V/cell以上の高い電圧が電池内部にかかる、燃料電池内の酸化剤極側に設けられている触媒層のカーボンの腐食、貴金属粒子の溶解、凝縮等により、触媒能の低下を起こすという問題が生じる。

【0004】 上記問題点を解決するために、従来から以下のような方法を用いて電池の停止が行われていた。

① 外部負荷との遮断を行った時点で、空気、及び燃料ガスの供給を停止し、両電極に窒素の供給を行い、空気及び燃料ガスを電池内から強制的に排出する方法。この方法では、空気、及び、燃料ガスを両極から排出することによって水素と酸素との化学反応が起こるのを防止し、これにより停止時の電圧が0.8V/cell以上に成らないようにする方法である。

【0005】 ② 外部負荷との遮断を行った時点で、空気、及び、燃料ガスの供給を停止し、低負荷の内部負荷を接続し、負荷を取りつつ電池は低温（約140℃以下）になるまで放置し、内部負荷の遮断を行う方法（特

開昭58-32903号広報に開示）。この方法は、内部負荷との遮断後に電圧が0.8V/cell以上になっても、電池の温度を下げたことによって、上記問題を解決するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のように燃料電池の停止を行うと、カーボン腐食とそれによって引き起こされる触媒能の低下を防止することはできるが、それぞれ以下のような新たな問題が生じる。

10 **①の方法の問題点**

触媒能の低下を防止するために、空気、及び燃料ガスの強制排出を行うには、多量の窒素ガスが必要であり、また多量の窒素を供給した際に電解質の飛散が起こるという問題を生じる。

【0007】 ②の方法の問題点

通常スタック内に供給される燃料ガスは、実際には各スタックに均一に供給されてはならず、分配に偏りがある。上記のように、燃料ガスを停止しても内部負荷によって負荷をとり続けた場合、燃料ガスの分配が悪い電池では燃料ガスの不足した状態に陥り、電池の部分的な触極が発生し、一部の電池において性能低下が発生する可能性がある。

【0008】 本発明は上記問題点に鑑み、多量の窒素を用いることなく、一部の電池の性能劣化を引き起こすことなく、触媒能の低下を防止することのできる燃料電池の停止方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明は、供給される燃料ガス中の水素と空気中の酸素との化学反応により発電を行い、発電された電力を外部負荷により消費する燃料電池の停止方法において、外部負荷との遮断を行い、燃料極側に燃料ガスを供給した状態で、密閉しない酸化剤極側の空気の供給を停止し、内部負荷をかける第一のステップと、電池電圧が所定の電圧に低下した時点で、水素の供給を停止し、内部負荷と遮断し、酸化剤極を密閉する第二のステップと、を行うことを特徴とする。

【0010】

【作用】 上記のように構成することにより、以下のような作用が得られる。

40 **① カーボンの腐食に対する作用**

まず、本発明の第一ステップでは、水素を供給したまま、空気の供給を止め、内部負荷を接続することによって、酸化剤極中の酸素が消費される。

【0011】 酸化剤中の酸素の分圧と、酸化剤極電位は、一般に以下の式のようになる。

【0012】

【数1】

THIS PAGE BLANK (USDP)

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

P_1, P_2 : 酸素分圧
 E_1, E_2 : 酸素分圧 P_1, P_2 時の酸化剤極平衡電位
 R : 気体定数
 T : 絶対温度
 F : ファラデー定数

【0013】上記数1から明らかなように酸化剤極中の酸素濃度の増減に比例して、酸化剤極電位の増減も起こる。開回路時の電圧は酸化剤極電位に相当し、酸化剤極中酸素の消費が進むにつれて、電池電圧の低下が起こる。但し、上記したように酸素消費を行っても酸化剤極の酸素濃度が高い間は、酸化剤極電位は高く、開回路時の電圧が腐食の起こる電圧になってしまう。このため、カーボン腐食を防止するためには、開回路時の酸化剤極の酸素濃度を、電池電圧がその時点の温度で腐食電圧にならないような所定の濃度まで、低下させる必要がある。しかしながら、酸化剤極の酸素濃度を直接監視するのは困難なため、電池電圧を用いて監視を行う。

【0014】従って、第二のステップでは、酸素濃度が所定の濃度になるように電池電圧を低下させてから、内部負荷を切り、水素ガスの供給を止めることにより、開回路時に電池停止時の電池内の温度は高くても、電池電圧は腐食の起こる電圧になることはなく、腐食は防止される。

② ①の問題に対する作用

本発明では、上記構成に示すように、触媒能の低下の防止のために窒素の供給を行うことなく停止を行っているため、従来のように窒素に関する問題は解消される。

【0015】③ ②の問題に対する作用

本発明では、上記構成に示すように、内部負荷との接続中には燃料ガス極に燃料ガスが供給され続けるので、上記したような燃料不足による部分的な電池性能の低下は発生しない。

【0016】

【実施例】図1は本発明の一実施例に係る燃料電池システムの概略構成図であり、天然ガス等の原料ガスを水蒸気改質して水素リッチガスを生成する改質器1と、電解質2aを介して燃料極（負極）2bと、酸化剤極（正極）2cとが両面に配置された構造であり、前記改質器

1で生成された水素リッチガスと、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて発電を行う燃料電池本体2と、この燃料電池本体2と前記改質器1とを連結する通路Aと、この通路Aの途中に設けられるとともに、前記燃料電池本体2の燃料極2bへの水素リッチガスの供給、及び、停止を行う水素供給バルブ3と、燃料極2bから排出される排ガスが通過する通路Bと、この通路Bの途中に設けられる燃料極排ガスバルブ4と、前記燃料電池本体2の酸化剤極に反応空気を供給する反応空気ブロウ5と、この反応空気ブロウ5と前記燃料電池本体2とを連結する通路Cと、この通路Cの途中に設けられるとともに、前記酸化剤極2cに反応空気の供給、及び、停止を行う反応空気供給バルブ6と、酸化剤極2cから排出される排ガスが通過する通路Dと、この通路Dの途中に設けられている酸化剤極排ガスバルブ7と、運転時高温になる燃料電池本体2を冷却するために冷却空気を送風する冷却空気ブロウ8と、この冷却空気ブロウ8と燃料電池本体2を連結する通路Eと、燃料極2bにパージされる窒素ガスの供給源である窒素ガスタンク9と、窒素ガスタンク9と燃料電池本体2とを連結する通路Fと、この通路Fの途中に設けられるとともに、燃料極2に供給される窒素ガスの量を可変する窒素供給バルブ10と、燃料電池本体2に接続され、必要に応じてスイッチをオンすることによって燃料電池本体2の発電電力を消費する内部負荷11とを有している。

【0017】尚、上記燃料電池本体2は、運転時の温度が約200℃であり、運転停止直後の温度は運転温度と同じである。上記のように構成された燃料電池システムの停止動作について下記に示す表1を参照しながら以下に説明を行う。

【0018】

【表1】

THIS PAGE

	運転中	停止動作				
		①	②	③	④	⑤
反応空気供給バルブ	開	閉	閉	閉	閉	閉
酸化剤極排ガスバルブ	開	開	開	閉	閉	閉
水素供給バルブ	開	開	開	開	閉	閉
燃料極排ガスバルブ	開	開	開	開	開	閉
窒素供給バルブ	閉	閉	閉	閉	開	閉
内部負荷	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
外部負荷	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF
電圧	—	—	0.8V/cell 以下になる までこの状態	—	—	—

【0019】まず、運転中の上記燃料システムの状態は、燃料電池本体2は図示しない外部負荷と接続されており、水素供給バルブ3、反応空気供給バルブ6、燃料極排ガスバルブ4、酸化剤極排ガスバルブ7が開いた状態で水素と空気が燃料電池本体2に供給され、窒素供給バルブ10は閉じられており、内部負荷11の回路はスイッチがオフの状態にある(表1 運転中参照)。

【0020】運転の停止を行う場合には、先ず、上記した状態から、図示しない外部負荷との遮断を行い、反応空気供給バルブ6を閉め、反応空気の供給を止める(表1停止動作①参照)。この後直ちに、内部負荷11のスイッチをオンにし内部負荷の回路を閉じる(表1停止動作②参照)。これによって、酸化剤極2cに残留していた空気中の酸素は消費され電圧が低下する。このとき酸化剤極排ガスバルブ7は開いた状態である。もしこの時点で酸化剤極排ガスバルブ7を閉じ、酸化剤極2cを密閉した状態で、酸化剤極2cにおいて酸素が消費されると、酸化剤極2c内の減圧がおこる。このような減圧が起こると、外部から空気が侵入してしまい、消費しようとしている酸素が供給されてしまうといった問題がおこる。

【0021】内部負荷11接続直後より、約1分毎に内部負荷11を外し、開回路電圧を測定し、電圧が0.8V/cell以上に上昇したらその時点で内部負荷11の再投入を行い、内部負荷11を外しても単セルの平均電圧が0.8V/cell以上にならなくなるまでこの操作を繰り返し行う。上記操作により、平均単セルあたりの電圧が0.8V/cellまで低下したら、内部負荷11のスイッチをオフにし燃料電池本体2と遮断し、酸化剤極排ガスバルブ7を閉じて、酸化剤極2cを密閉する(表1停止動作③参照)。

【0022】続いて、改質器1を停止し、水素供給バルブ3を閉じ、窒素供給バルブ10を開き燃料極2bへの窒素の供給を行い、燃料極2b内に残留している水素を強制的に排出する(表1停止動作④参照)。最後に、

冷却空気ブロウ8の停止し、窒素供給バルブ10と、燃料極排ガスバルブ4を閉じて電池の停止の動作が完了する(表1停止動作⑤参照)。

【0023】尚、上記実施例で用いる内部負荷は外部負荷より負荷の軽いものとする。以上のように、停止処理を行うことによって、電池停止時の電池内の状態は、高温であるが、電圧は、0.8V/cellより低くなり、電池性能に及ぼす悪影響を防止することができる。

(その他の事項)

①上記実施例において、外部負荷と遮断した後に燃料極側に供給される燃料ガスの量としては、作動可能な最小限の燃料ガスを供給すればよい。

②上記実施例では、基準の電圧を0.8V/cellとして、作動温度(停止時の温度)によって、この基準電圧を電池の性能劣化に影響しない範囲で変更しても差しつかえない。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、外部負荷と遮断し、水素は供給された状態で、空気の供給を停止し、内部負荷と接続することにより、酸化剤極の空気中の酸素の消費が行われ、電圧が所定の電圧まで低下した時点で内部負荷との接続をきり、水素供給を止めることで、電池の停止が行われる。

【0025】したがって、本発明の方法を行うことにより、触媒能低下防止のための窒素供給を行うことなく、燃料電池の停止を行うことができ、これと同時に燃料電池と内部負荷との接続中は燃料ガスが供給されているため、燃料ガス欠乏による転極を招くこともない。そして、開回路時の電池温度が高温でも電池電圧を低くすることができるため、カーボンの腐食等によって引き起こされる触媒能の低下を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一例にかかる燃料電池システムの構成図である。

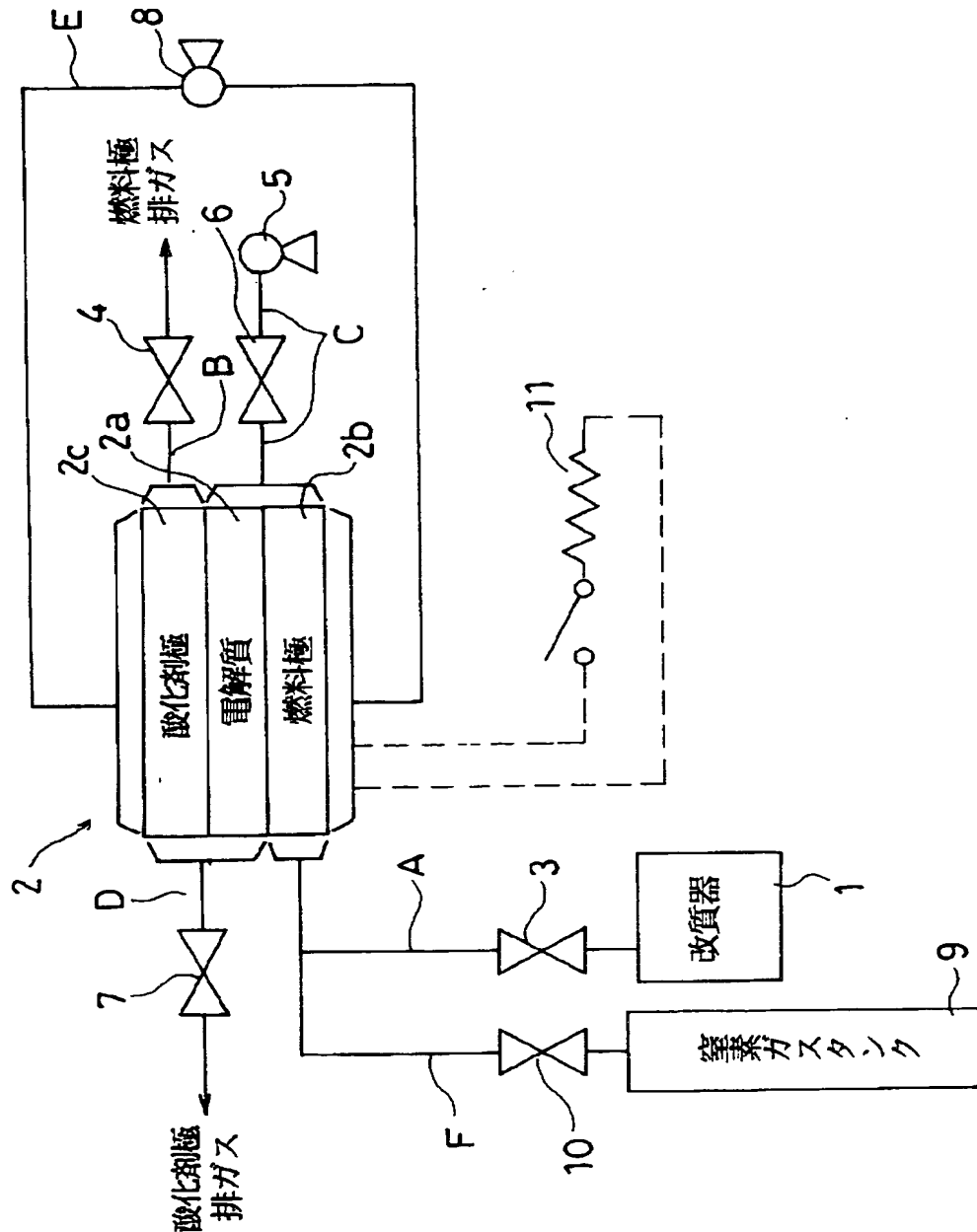
【符号の説明】

THIS PAGE BLANK (USP)

- 1 改質器
- 2 燃料電池本体
- 3 水素供給バルブ
- 4 燃料極排ガスバルブ

- 6 反応空気供給バルブ
- 7 酸化剤極排ガスバルブ
- 11 内部抵抗

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中藤 邦弘
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
式会社内

(72)発明者 廣實 健一
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
式会社内



THIS PAGE BLANK (USPTO)